



## Utilisation de méthodes de champ pour étudier les lois de comportement des polymères fondus

Jean-François Agassant, Ghalia Boukellal, Rudy Valette

### ► To cite this version:

Jean-François Agassant, Ghalia Boukellal, Rudy Valette. Utilisation de méthodes de champ pour étudier les lois de comportement des polymères fondus. 20ème Congrès Français de Mécanique, Aug 2011, Besançon, France. hal-00617832

**HAL Id: hal-00617832**

**<https://hal-mines-paristech.archives-ouvertes.fr/hal-00617832>**

Submitted on 30 Aug 2011

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# Utilisation de méthodes de champ pour étudier les lois de comportement des polymères fondus

J.F. Agassant, G. Boukellal, R. Valette

Mines-Paristech, CEMEF, UMR CNRS 7635, BP 207, 06904 Sophia-Antipolis Cedex

## Résumé:

*On utilise la vélocimétrie laser et la biréfringence d'écoulement pour mesurer les champs de vitesse et de contraintes dans des écoulements de polymères fondus dans des géométries convergentes. La démarche choisie pour valider des lois de comportement rhéologiques consiste à, (a) calculer les vitesses de déformations à partir des mesures de la vitesse, (b) déduire les contraintes en utilisant une loi de comportement basée sur des théories macromoléculaires (Marrucci et Ianniruberto [1]), (c) confronter les contraintes calculées à celles mesurées par biréfringence d'écoulement, (d) itérer sur les valeurs des paramètres non linéaires de la loi choisie jusqu'à réaliser un accord satisfaisant. Dans un premier temps nous nous sommes intéressés aux phénomènes sur l'axe de l'écoulement.*

## Abstract :

*One uses Laser Doppler Anemometry and Flow Induced Birefringence to measure velocity and stress fields in molten polymers convergent flow geometries. The following method has been chosen to validate constitutive equations: (a) calculate the rate of strain field from the velocity measurements, (b) deduce the stress field using a molecular based rheological model (Marrucci and Ianniruberto [1]), (c) compare the computed stresses to the one deduced from Flow Induced Birefringence experiments, (d) iterate on the values of the non linear parameters of the constitutive equation till satisfying agreement. As a first step we focus on the flow along the symmetry axis.*

## Introduction:

Depuis l'approche initiale de Doi et Edwards [2], les modèles rhéologiques macromoléculaires ont été développés pour tenir compte de phénomènes physiques de plus en plus riches, l'étirement des chaînes et la relaxation convective des contraintes par exemple [3, 4, 1]. Jusqu'à une époque récente, la pertinence de ces modèles a été testée sur des écoulements rhéométriques simples (cisaillement ou élongation). Récemment des résultats de calculs numériques 2D ou 3D ont été confrontés aux mesures de contraintes (biréfringence d'écoulement, B.E.) ou de vitesse (anémométrie laser doppler, A.L.D.), voire les deux à la fois et des accords satisfaisants ont été obtenus [5, 6, 7, 8] sans qu'il soit possible, dans ce dernier cas, d'imputer l'origine des écarts sur le champ de vitesse ou sur le champ de contrainte.

Nous proposons une approche alternative pour comparer les cartes de biréfringence expérimentales et calculées : Des mesures de vitesse par anémométrie laser doppler sur l'axe de symétrie d'un convergent «doux » nous permettent successivement de calculer le gradient de vitesse, puis d'en déduire le champ de contrainte en utilisant la loi de comportement de Marrucci et Ianniruberto [1]. Le cliché de biréfringence numérique que l'on en déduit est comparé au cliché expérimental et les paramètres non linéaires de la loi de comportement sont ajustés jusqu'à l'obtention d'un accord satisfaisant. Auparavant des mesures de rhéologie dynamique permettent d'identifier les spectres de relaxation du polymère, puis des mesures de rhéologie capillaire et élongationnelle sont utilisées pour effectuer une identification préliminaire de ces paramètres non linéaires.

## Le choix du polymère et les mesures de rhéologie standard :

Nous avons choisi un polystyrène commercial de la Société Dow Chemical (Styron 648) dont les caractéristiques moléculaires sont indiquées au tableau 1 :

Le module complexe est mesuré (Rheometric Scientific ARES) à différentes températures. L'équation WLF permet d'obtenir une courbe maîtresse aussi bien pour le module complexe (figure 1a) que pour la viscosité complexe (figure 1b).

Densité à 23°C	Densité à 200°C	M <sub>n</sub> (kg/mol)	M <sub>w</sub> (kg/mol)	M <sub>z</sub> (kg/mol)	I <sub>p</sub> =M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	T <sub>g</sub> (°C)
1.047	0.973	136	296	460	2.17	100

Tableau 1 : caractéristiques moléculaires du Polystyrène Styron 648

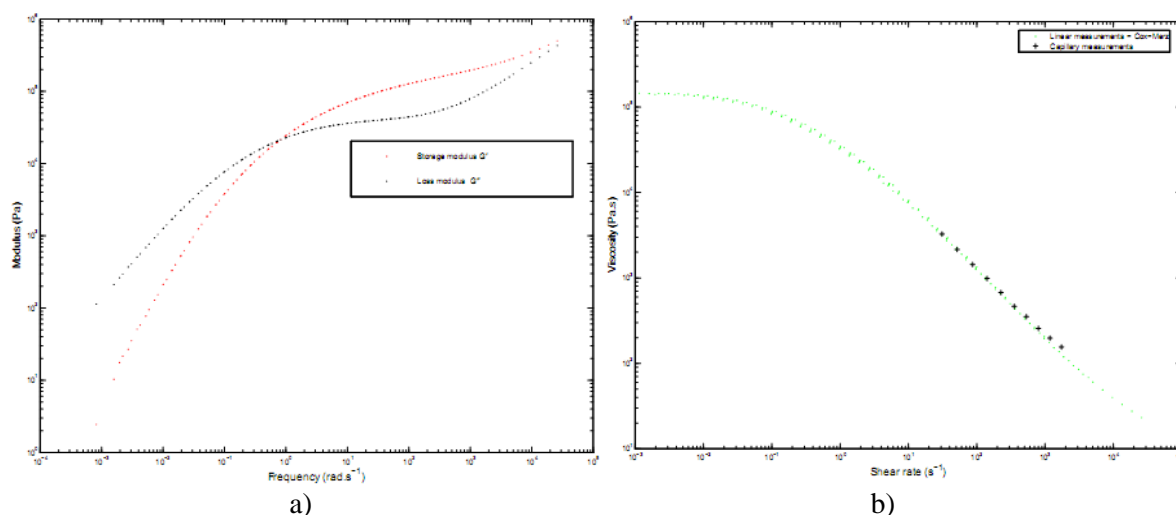


Figure 1 : Courbes maîtresses à 180°C, (a) du module complexe, (b) de la viscosité complexe ;les mesures de viscosité capillaire sont superposées

Les mesures de viscosité capillaire ont été obtenues sur un rhéomètre Göttfert Rheotester 1000 en utilisant des filières de diamètre 1mm et de différentes longueurs pour pouvoir effectuer les corrections de Bagley. Les corrections de Rabinowitsch permettent d'en déduire la viscosité en fonction du taux de cisaillement à la paroi du capillaire. On observe une très bonne superposition entre les mesures dynamiques et les mesures capillaires conformément au principe de Cox et Merz.

Les mesures de rhéologie élongationnelle ont été effectuées sur un Rhéomètre Meissner RME à 180°C pour des taux d'élongation compris entre  $0,16s^{-1}$  et  $1s^{-1}$  ( figure 2 ) ; la viscosité élongationnelle transitoire suit le régime linéaire pour les temps courts et les faibles taux d'élongation. Pour les temps plus longs et les taux d'élongation élevés on observe une surmodulation de la viscosité par rapport au régime linéaire suivie par un plateau qui précède la rupture de l'échantillon.

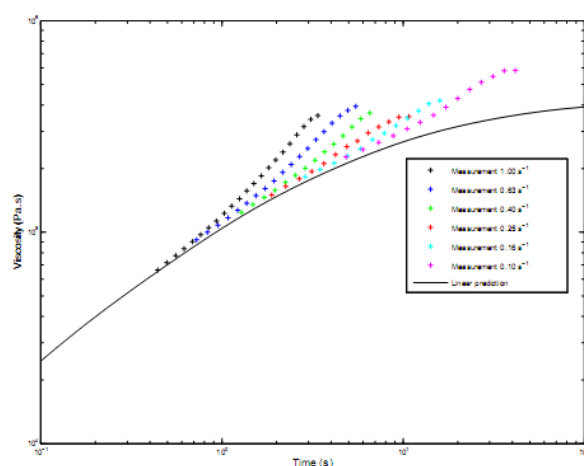


Figure 2 :Viscosité élongationnelle uniaxiale en fonction du temps pour différents taux d'élongation à 180°C

### Loi de comportement rhéologique et première identification :

Le modèle de Marrucci et Ianniruberto [1] couple l'orientation de la chaîne et son élongation. L'évolution du tenseur de conformation  $C$  s'écrit :

$$\dot{C} = \nabla \vec{V} C + C \nabla^T \vec{V} - \frac{f}{\Theta} \left( C - \frac{1}{3} I_C I \right) - \frac{1}{3\theta_R} \left( I_C - 1 \right) I \quad (1)$$

$$\frac{1}{\Theta} = \frac{1}{\theta_d} + \left( \frac{1}{\theta_R} - \frac{1}{\theta_d} \right) \frac{\beta \left( I_C - 1 \right)}{1 + \beta \left( I_C - 1 \right)} \quad (2)$$

$$f = \frac{b-1}{b-I_C} \quad (3)$$

$I_C$  est la trace du tenseur de conformation,  $\nabla \vec{V}$  est le tenseur gradient de vitesse.  $\theta_d$  est le temps de reptation et  $\theta_R$  est le temps de rétraction qui est plus court que  $\theta_d$ .  $\beta$  est le coefficient de « relaxation de contrainte » (CCR).  $b$  prend en compte l'extensibilité finie de la chaîne macromoléculaire. Le tenseur des contraintes s'écrit,  $G$  étant le module élastique :

$$\tau = 3Gf \left( C - \frac{1}{3} I \right) \quad (4)$$

Nous utilisons ici une généralisation « multimodes » du modèle. Le spectre de relaxation est identifié à partir des mesures de rhéologie dynamique (figure 1) en utilisant la méthode de régression non linéaire proposée par Baumgaertel et Winter [9]. Pour chaque mode nous identifions les trois paramètres non linéaires  $\beta_i, \theta_{ri}$  et  $b_i$ .

Nous considérons une valeur homogène de  $\beta$  pour tous les modes ; en revanche, nous exprimons  $\theta_{ri}$  en fonction du temps de relaxation de chaque mode  $\theta_{di}$  grâce à la loi d'échelle suivante [2] :

$$\theta_{ri} = \theta_e \left( \frac{\theta_i}{\theta_e} \right)^n \quad (5)$$

$\theta_e$  correspond au temps de relaxation d'une macromolécule qui ne comporterait qu'un seul enchevêtrement.

Il est choisi égal à l'inverse de la fréquence correspondant à l'extrémité du plateau caoutchoutique ( $10^{-5}$  s sur la figure 1a).  $n$  est un paramètre ajustable.

Les valeurs des paramètres d'extensibilité finie  $b_i$  sont choisies par itérations successives conformément à Rolon-Garrido et al. [10].

Nous observons figure 3 que cela nous permet d'obtenir un accord satisfaisant, tant pour la rhéologie en cisaillement que pour la rhéologie élongationnelle.

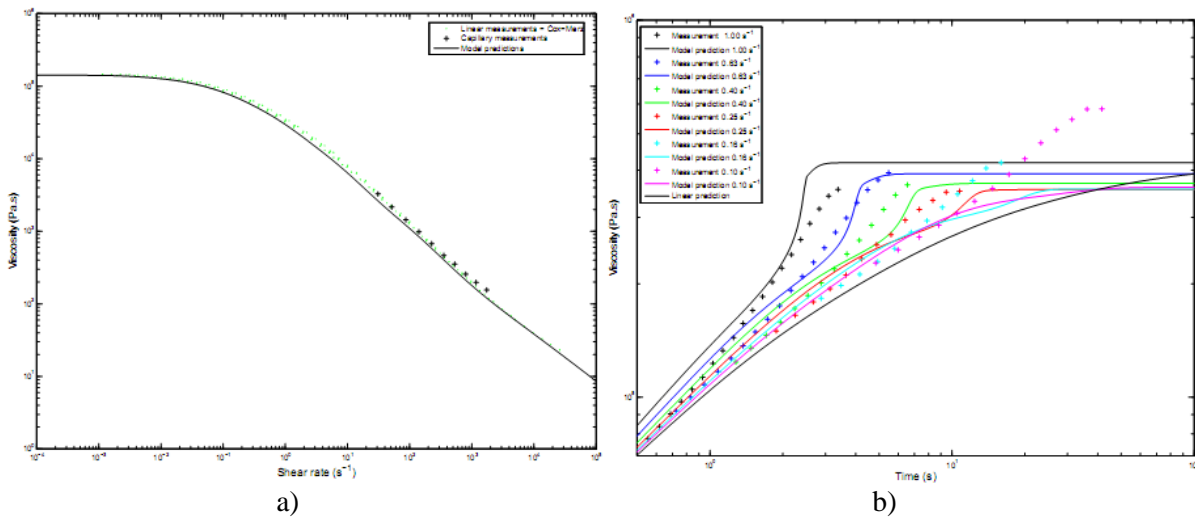


Figure 3 : Confrontation expérience/modèle : (a) rhéologie en cisaillement ; (b) rhéologie élongationnelle

## Mesures de vitesses et de contraintes :

Nous utilisons une extrudeuse monovis Kaufman couplée à une pompe à engrenage pour obtenir un débit de polymère fondu parfaitement contrôlé dans une filière convergente partiellement transparente dont les dimensions sont indiquées sur la figure 4 [11]. La dimension transversale  $W$  est de 14mm.

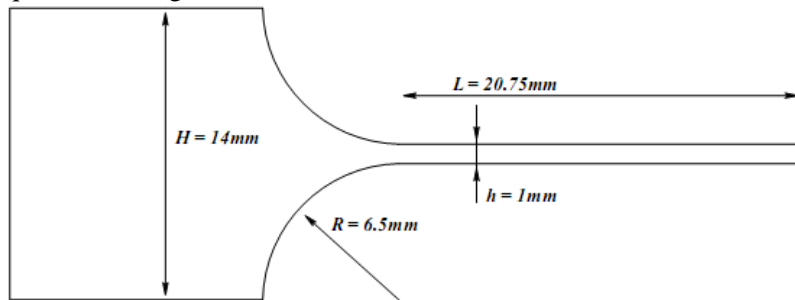


Figure 4 : filière convergente semi-circulaire

Les mesures de vitesse sont réalisées sur l'axe de symétrie de la filière grâce à un dispositif d'anémométrie laser doppler Dantec pour des débits variant entre 0,05 g/s à 0,7g/s (figure 5). La vitesse mesurée est lissée par une approximation polynomiale d'ordre élevée ce qui permet de calculer le taux d'élongation.

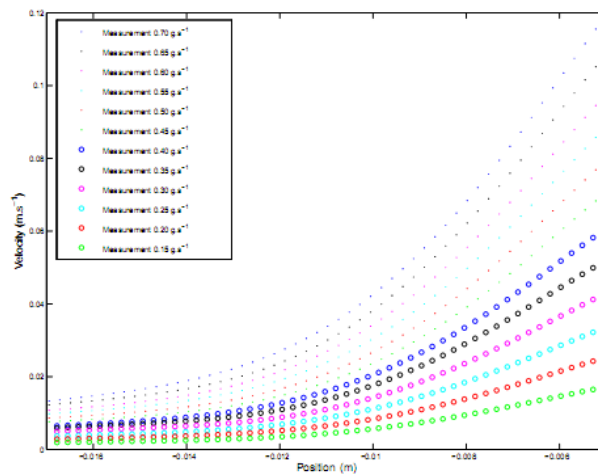


Figure 5 : Mesure du champ de vitesse le long de l'axe de symétrie de la filière pour différents débits

Le dispositif de biréfringence d'écoulement utilise une source de lumière monochromatique (longueur d'onde  $\lambda = 589\text{nm}$ ), un polariseur et un analyseur ainsi que deux lames quart d'onde pour éliminer les isoclines [12]. Un cliché caractéristique est indiqué figure 6.

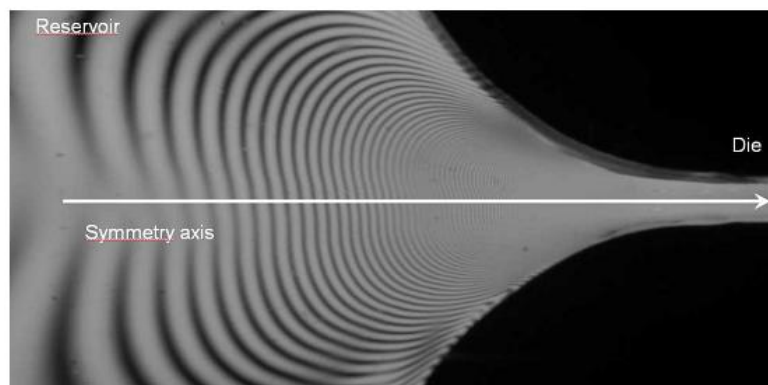


Figure 6 : cliché de biréfringence

La différence des contraintes principales est reliée à l'ordre  $k$  de la ligne d'extinction isochrome par :

$$\sigma_1 - \sigma_2 = \frac{k\lambda}{CW} \quad (6)$$

Le coefficient de sensibilité optique  $C$  peut être considéré comme constant dans un premier temps d'après [13] ( $10^{-9} m^2 / N$ ). En réalité, comme expliqué par Luap et.al. [14],  $C$  n'est plus constant dès que les contraintes sont de l'ordre du MPa et cette déviation par rapport à la loi rhéoptique (6) s'explique par les effets d'extensibilité finie dont il est rendu compte dans la loi de comportement (3) par le paramètre  $f$ . Nous avons donc calculé des «contraintes de biréfringence corrigées» du modèle de Marrucci et Ianniruberto en éliminant le paramètre  $f$  dans l'équation (3).

### Nouvelle étape d'identification :

Ces contraintes de biréfringence corrigées sont confrontées à celles mesurées sur l'axe des clichés du type de ceux présentés à la figure 6. Nous observons à la figure 7 que les contraintes calculées surestiment l'expérience aux débits élevés et les sous-estiment aux plus faibles débits.

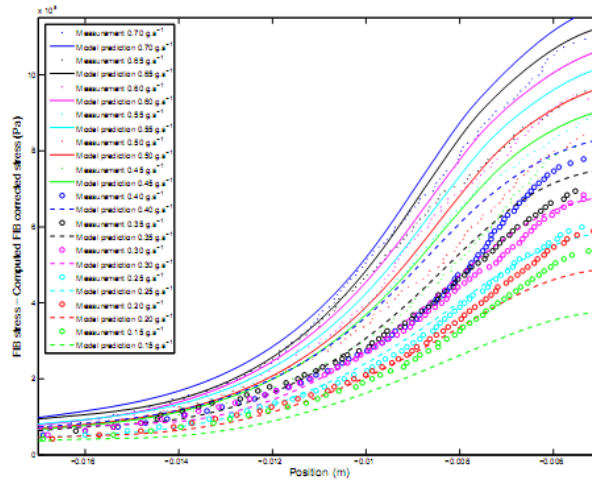


Figure 7 : Comparaison des contraintes calculées et mesurées sur l'axe de l'écoulement en utilisant les paramètres rhéologiques identifiées grâce aux mesures rhéologiques « traditionnelles »

Nous reprenons le processus d'identification en modifiant la valeur de  $\theta_e$  ( $5.10^{-4} s$  au lieu de  $10^{-5} s$ ), et en modifiant les paramètres d'extensibilité finie  $b_i$  en particulier pour les modes les plus rapides.

Le tableau 2 indique les valeurs des différents paramètres linéaires et non linéaires finalement retenus.

$\theta_i (s)$	$G_i (Pa)$	$\beta$	$\theta_R$	$b$
$7.63 \cdot 10^{-3}$	$8.86 \cdot 10^{-4}$	0.95	$2.00 \cdot 10^{-3}$	5
$1.08 \cdot 10^{-1}$	$5.35 \cdot 10^{-4}$	0.95	$1.69 \cdot 10^{-2}$	5
$6.72 \cdot 10^{-1}$	$2.09 \cdot 10^{-4}$	0.95	$7.28 \cdot 10^{-2}$	5
1.35	$1.08 \cdot 10^{-5}$	0.95	$1.27 \cdot 10^{-1}$	10
4.93	$8.40 \cdot 10^{-3}$	0.95	$3.58 \cdot 10^{-1}$	10
$1.70 \cdot 10^{-1}$	$1.71 \cdot 10^{-3}$	0.95	$9.65 \cdot 10^{-1}$	10
$3.81 \cdot 10^{-1}$	$5.02 \cdot 10^{-2}$	0.95	1.60	20
$1.79 \cdot 10^{-2}$	$9.31 \cdot 10^{-1}$	0.95	5.52	30

Tableau 2 : Paramètres de la loi de Marrucci et Ianniruberto identifiés à 180°C grâce aux mesures de champ

Nous observons à la figure 8 un accord très satisfaisant pour tous les débits étudiés.

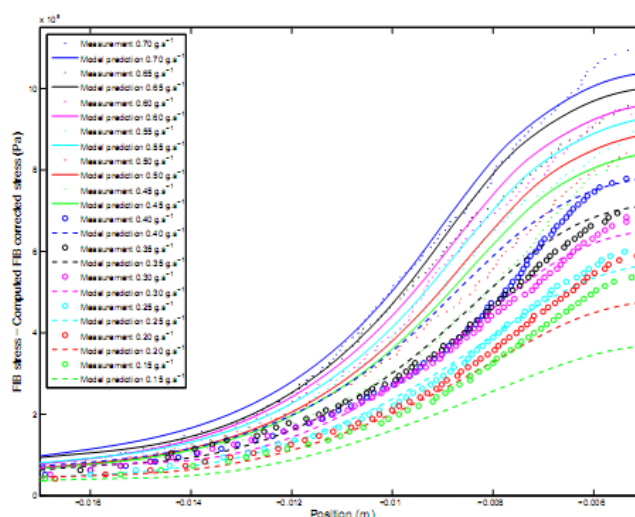


Figure 8 : Comparaison des champs expérimentaux et calculés en utilisant les paramètres indiqués tableau 3

Ces nouveaux paramètres rhéologiques aboutissent à des courbes de rhéologie capillaire et de rhéologie élongationnelle cohérentes avec les mesures expérimentales (figures 1b et 2).

## Conclusion :

Un modèle rhéologique de reptation multimodes prenant en compte les phénomènes d'étirement de chaînes et de relaxation convective des contraintes topologiques permet de rendre compte de façon satisfaisante, à la fois de mesures de rhéologie traditionnelles et de mesures de contraintes déduites de clichés de biréfringence d'écoulement. Il est maintenant nécessaire de généraliser cette approche, à la fois en dehors de l'axe de symétrie de l'écoulement ou coexistent cisaillement et élongation, et dans la partie aval de l'écoulement.

## References :

- [1] Marrucci G., Ianniruberto G., Flow-induced orientation and stretching of entangled polymers. Philosophical Transactions of the Royal Society of London, series A 361, 677-687 (2003)
- [2] Doi M., Edwards S.F., The theory of polymer dynamics, Oxford University Press, New York (1986)
- [3] Ianniruberto G., Marrucci G., A simple constitutive equation for entangled polymers with chain stretch, Journal of Rheology 45, 1305-1318 (2001)
- [4] Likhtman A.E., Graham R.S., Simple constitutive equation for linear polymer melts derived from molecular theory: Rolie-Poly equation, Journal of non-Newtonian Fluid Mechanics 114, 1-12 (2003)
- [5] Agassant J.F., Baaijens F., Bastian H., Bernnat A., Bogaert A.C.B., Coupez T., Debbaut B., Gavrus A.L., Goublomme A., van Gurp M., Koopmans R.J., Laun H.M., Lee K., Nouatin O.H., Mackley M.R., Peters G.W.M., Rekers G., Verbeeten W.M.H., Vergnes B., Wagner M.H., Wassner E., Zoetelief W.F., The matching of experimental polymer processing flows to viscoelastic numerical simulation, International Polymer Processing 17, 3-10 (2002)
- [6] Collis M.W., Lele A.K., Mackley M.R., Graham R.S., Groves D.J., Likhtman A.E., Nicholson T.M., Harlen O.G., McLeish T.C.B., Hutchings L.R., Fernyhough C.M., Young R.N., Constriction flows of monodisperse linear entangled polymers: Multiscale modelling and flow visualization, Journal of Rheology 49, 501-522 (2005)
- [7] Lee K., Mackley M.R., McLeish T.C.B., Nicholson T.M., Harlen O.G., Experimental observation and numerical simulation of transient "stress fangs" within flowing molten polyethylene, Journal of Rheology 45, 1261-1277 (2001)
- [8] Valette R., Mackley M.R., del Castillo G.H.F., Matching time dependent pressure driven flows with a Rolie-Poly numerical simulation, Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics 136, 163-173 (2006)
- [9] Baumgaertel M., Winter H.H., Determination of discrete relaxation and retardation time spectra from dynamic mechanical data, Rheologica Acta 28, 511-519 (1989)
- [10] Rolon-Garido V.H., Wagner M.H., Luap C., Schweizer T., Modeling non-Gaussian extensibility effects in elongation of nearly monodisperse polystyrene, Journal of Rheology 53, 327-340 (2006)
- [11] Combeaud C., Demay Y., Vergnes B., Experimental study of the volume defects in polystyrene extrusion, Journal of Non-Newtonian Mechanics 121, 175-185 (2004)
- [12] Robert L., Vergnes B., Demay Y., Flow study of the stick-slip instability during extrusion of high-density polyethylene, Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics 112, 27-42 (2003)
- [13] Muller R., Vergnes B., Validity of the stress optical law and application of Birefringence to polymer complex flows, in Rheology for Polymer Processing, éditeurs J.M.Piau et J.F.Agassant, Elsevier (1996)
- [14] Luap C., Muller C., Schweizer T., Venerus D.C., Simultaneous stress and birefringence measurements during uniaxial elongation of polystyrene melts with narrow molecular weight distribution, Rheologica Acta 45, 83-91 (2005)